



(19) **UA** (11) **8 471** (13) **U**
(51)МПК ⁷ **С 25D 5/18**

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ
УКРАИНЫ

ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ДЕПАРТАМЕНТ
ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ

(12)

(21), (22) Заявка: 20041209960, 06.12.2004

(24) Дата начала действия патента: 15.08.2005

(46) Дата публикации: 15.08.2005

(72) Изобретатель:

Заблудовский Владимир Александрович, UA,
Штапенко Эдуард Филиппович, UA,
Дудкина Валентина Васильевна, UA,
Краева Виолета Святославовна, UA,
Гуливец Алексей Николаевич, UA,
Ганич Руслан Филиппович, UA,
Герасименко Дмитрий Валериевич, UA,
Баскевич Александр Семенович, UA

(73) Патентовладелец:

ДНЕПРОПЕТРОВСКИЙ НАЦИОНАЛЬНЫЙ
УНИВЕРСИТЕТ ЖЕЛЕЗНОДОРОЖНОГО
ТРАНСПОРТА ИМЕНИ АКАДЕМИКА В.
ЛАЗАРЯНА, UA

(54) СПОСОБ ЛАЗЕРНО-СТИМУЛИРОВАННОГО ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКОГО ОСАЖДЕНИЯ МНОГОСЛОЙНЫХ СПЛАВОВ НИКЕЛЬ-ФОСФОР

(57)

Способ электролитического осаждения многослойных сплавов никель-фосфор импульсным током из электролита с гипофосфитом натрия включает чередование режимов электролитического осаждения импульсным током и лазерное излучение.

Официальный бюлетень "Промышленная собственность". Книга 1 "Изобретения, полезные модели, топографии интегральных микросхем", 2005, N 8, 15.08.2005. Государственный департамент интеллектуальной собственности Министерства образования и науки Украины.



(19) **UA** (11) **8 471** (13) **U**
(51) Int. Cl.⁷ **C 25D 5/18**

MINISTRY OF EDUCATION AND SCIENCE OF
UKRAINE
STATE DEPARTMENT OF INTELLECTUAL
PROPERTY

(12)

(21), (22) Application: 20041209960, 06.12.2004

(24) Effective date for property rights: 15.08.2005

(46) Publication date: 15.08.2005

(72) Inventor:

Zabludovskyi Volodymyr Oleksandrovych, UA,
Shtapenko Eduard Pylypovych, UA,
Dudkina Valentyna Vasylivna, UA,
Kraieva Violeta Sviatoslavivna, UA,
Hulivets Oleksii Mykolaiovych, UA,
Hanich Ruslan Pylypovych, UA,
Herasymenko Dmytro Valeriiovych, UA,
Baskevych Oleksandr Semenovich, UA

(73) Proprietor:

ACADEMICIAN LAZARIAN DNIPROPETROVSK
NATIONAL UNIVERSITY OF THE RAILWAY
TRANSPORT, UA

(54) A method for THE LASER STIMULATED electrolytic precipitation of multilayer nickel-phosphorus alloys

(57)

A method for the electrolytic precipitation of multilayer nickel-phosphorus alloys with pulse current from electrolyte with sodium hypophosphite involves alternation of modes of electrolytic precipitation by pulse current and laser radiation.

Official bulletin "Industrial property". Book 1 "Inventions, utility models, topographies of integrated circuits", 2005, N 8, 15.08.2005. State Department of Intellectual Property of the Ministry of Education and Science of Ukraine.



(19) **UA** (11) **8 471** (13) **U**
(51)МПК ⁷ **C 25D 5/18**

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ

ДЕРЖАВНИЙ ДЕПАРТАМЕНТ
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ ВЛАСНОСТІ

(12)

(21), (22) Дані стосовно заявки:
20041209960, 06.12.2004

(24) Дата набуття чинності: 15.08.2005

(46) Публікація відомостей про видачу патенту
(деклараційного патенту): 15.08.2005

(72) Винахідник(и):

Заблудовський Володимир Олександрович, UA,
Штапенко Едуард Пилипович, UA,
Дудкіна Валентина Василівна, UA,
Красва Віолета Святославівна, UA,
Гулівець Олексій Миколайович, UA,
Ганіч Руслан Пилипович, UA,
Герасименко Дмитро Валерійович, UA,
Баскевич Олександр Семенович, UA

(73) Власник(и):

ДНІПРОПЕТРОВСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ
УНІВЕРСИТЕТ ЗАЛІЗНИЧНОГО ТРАНСПОРТУ
ІМЕНІ АКАДЕМІКА В. ЛАЗАРЯНА, UA

(54) СПОСІБ ЛАЗЕРНО-СТИМУЛЬОВАНОГО ЕЛЕКТРОЛІТИЧНОГО ОСАДЖЕННЯ БАГОТОШАРОВИХ
СПЛАВІВ НІКЕЛЬ-ФОСФОР

(57)

Спосіб електролітичного осадження
багатошарових сплавів нікель-фосфор імпульсним
струмом із електроліту з гіпофосфітом натрію

включає чергуванням режимів електролітичного
осадження імпульсним струмом та лазерне
випромінювання.

Опис винаходу

Корисна модель належить до області нанесення металевих покриттів лазерно-стимульованим електролітичним методом, а саме до області отримання багат шарових покриттів сплавами з різними: структурою, фазовим складом і фізико-механічними властивостями.

Вдосконалення способів осадження багат шарових плівок викликано необхідністю подальшого покращення якості плівок, підвищення їх захисно-декоративних і функціональних властивостей.

Відомий спосіб отримання багат шарових металевих покриттів [Деклараційний Патент на винахід №29691А. Опублікований 15.11.2000], в якому осадження багат шарових металевих покриттів відбувається парними та непарними пачками імпульсного струму зі швидкістю зміни катодної поляризації, що контролюється, причому за час дії непарної пачки імпульсного струму катодна поляризація збільшується до 40% від граничного значення зі швидкістю 20В/с і зменшується до нуля зі швидкістю 30В/с.

До недоліків цього способу слід віднести те, що під час дії непарних пачок формуються плівки з великими внутрішніми напруженнями; імпульсний струм зменшує вихід металу за струмом, що зменшує швидкість зростання товщини плівок.

Найбільш близьким по технічній сутності і досягнутому позитивному результату являється спосіб електролітичного осадження багат шарових сплавів кобальт-фосфор імпульсним струмом із електроліту, що містить гіпофосфіту натрію [Деклараційний Патент на винахід №70562А. Опублікований 15.10.2004], що полягає в тому, що осадження проводять групами імпульсного струму, що чергуються, частотою імпульсів струму $f=30-50\text{Гц}$ та шпаруватістю імпульсів струму у непарних групах $Q \leq 4$, у парних групах - $Q \geq 16$.

Але під час дії парних груп (зі шпаруватістю більше 16) формуються плівки з великими внутрішніми напруженнями, що значно знижує їх функціональні властивості. Крім цього імпульсний струм зменшує вихід металу за струмом, що зменшує швидкість зростання товщини плівок та сприяє виявленню великої кількості мікропор.

Технічною задачею, що вирішується корисною моделлю, є: підвищення захисно-декоративних властивостей плівок, за рахунок багат шарової структури; інтенсифікація процесу нанесення плівок.

Суть способу електролітичного осадження багат шарових сплавів нікель-фосфор імпульсним струмом із електроліту, що містить гіпофосфіт натрію, полягає у тому, що осадження проводять групами імпульсного струму, що чергуються, частотою імпульсів струму $f=30-50\text{Гц}$ та шпаруватістю імпульсів струму у непарних групах $Q \leq 4$, у парних групах - $Q \geq 16$. Новим є те, що осадження проводять чергуванням режимів електролітичного осадження, причому у непарних групах осадження проводять імпульсним струмом, а у парних групах постійним струмом зі стимуляцією процесу осадження лазерним випромінюванням.

Приклад виконання способу

Для отримання плівок Ni-P, використовували електроліт с добавкою - гіпофосфіт натрію. Склад електроліта, г/л: $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ - 300; H_3BO_3 - 30; Na_2SO_4 - 50, NaH_2PO_2 - 9, pH-6. В раніше відомих способах осадження здійснювалося постійним чи імпульсним струмом. Застосування імпульсного струму, який характеризується великими густинами струму в імпульсах, великими значеннями пересичення на фронті кристалізації і великими швидкостями зміни пересичення на фронті кристалізації сприяє тому, що процес кристалізації проходить в сильно нерівноважних умовах.

В залежності від частоти (f) і шпаруватості (Q) імпульсів струму при осадженні з електроліту одного складу на фронті кристалізації досягаються різні значення пересичення і швидкості його зміни. Тому в залежності від частоти і шпаруватості змінюється і структура електролітичних плівок. Використання лазерної стимуляції електроосадження при постійному струмові сприяє тому, що процес кристалізації проходить у нерівноважних умовах, що призводить до зміни структури та фізико-хімічних властивостей плівок.

Для одержання багат шарових плівок використовували програмний імпульсний струм. Виконання такої програми досягалося з використанням постійного струму замість парних груп імпульсів і імпульсного струму частоти 30-50Гц зі шпаруватістю менше 4 для непарних груп імпульсів струму. Для зміни умов кристалізації під час дії парних груп імпульсів використовували лазерне випромінювання.

Вищевказана програма забезпечувала формування аморфно-кристалічної структури при постійному струмові і дії лазерного випромінювання і кристалічної структури під час дії непарної групи. У результаті формувалися плівки, що складаються із шарів, що чергуються. Товщина кожного шару залежала від часу дії групи імпульсів струму і від швидкості осадження для кожних умов. Для непарних груп швидкість осадження 5-6мкм/ч, для парних - 15-18мкм.

Характерною рисою електролітичних металевих плівок є великі внутрішні напруження, що з'являються в результаті пере кручування кристалічних ґрат. Останнє викликано великою кількістю крапкових і лінійних дефектів. Великі внутрішні напруження, часто на межі міцності, приводять до руйнування плівок, що робить їх малопридатними для широкого використання.

Проведена оцінка внутрішніх напружень рентгенівським методом показала, що мікрошаруваті плівки мають менші значення внутрішніх напружень, при високих значеннях мікротвердості і міцності. Відсутність мікротріщин доводить зниження значення внутрішніх напружень. Крім того, шаруваті плівки володіють підвищеними захисно-декоративними властивостями, тому що в них практично відсутня міжкристалева корозія. Дані про умови отримання плівок Ni-P і їх властивості наведені в таблиці 1.

Структура і властивості плівок					
Спосіб осадження	Структура	Швидкість осадження, мкм/ч	Внутрішні напруги, МПа	Мікротвердість, МПа	Частотний показник, %
Аналог	К	6-7	400-500	4500-4800	1
Прототип	А+К	5-6	200-300	4700-5000	1
Спосіб, що пропонується	А+К	15-18	200-250	4800-5300	<1

Структуру плівок Ni-P досліджували методами рентгеноструктурного аналізу на установці ДРОН-3.

Мікротвердість вимірювали приладом ПМТ-3 при навантаженні на індентор 20гр.

Таким чином, використання запропонованого способу дозволить отримати багатошарові аморфні та аморфно кристалічні плівки Ni-P.

Формула винаходу

Спосіб електролітичного осадження багатошарових сплавів нікель-фосфор імпульсним струмом із електроліту з гіпофосфітом натрію, що включає осадження групами імпульсного струму, що чергуються, частотою імпульсів струму $f=30-50$ Гц та шпаруватістю імпульсів струму у непарних групах $Q \leq 4$, у парних групах - $Q \geq 16$, який відрізняється тим, що осадження проводять чергуванням режимів електролітичного осадження, причому у непарних групах осадження проводять імпульсним струмом, а у парних групах - постійним струмом зі стимуляцією процесу осадження лазерним випромінюванням.

Офіційний бюлетень "Промислова власність". Книга 1 "Винаходи, корисні моделі, топографії інтегральних мікросхем", 2005, N 8, 15.08.2005. Державний департамент інтелектуальної власності Міністерства освіти і науки України.